THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE TITRE DE DOCTEUR-INGÉNIEUR

PAR

Guy MERMANT

1re Thèse. — **Contribution à l'étude des composés fluorés de l'aluminium, du gallium, de l'indium et de leurs réactions avec l'ammoniac.**

2e Thèse. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le 25 novembre 1968 devant la Commission d'Examen

MM. A. CHRÉTIEN — Président

P. SILBER, B. GAUDREAU — Examinateurs

LES PRESSES DU PALAIS ROYAL
PARIS

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE TITRE DE DOCTEUR-INGÉNIEUR

PAR

Guy MERMANT

1re Thèse. — **Contribution à l'étude des composés fluorés de l'aluminium, du gallium, de l'indium et de leurs réactions avec l'ammoniac.**

2e Thèse. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le 25 novembre 1968 devant la Commission d'Examen

MM. A. CHRÉTIEN — Président

P. SILBER, B. GAUDREAU — Examinateurs

●

LES PRESSES DU PALAIS ROYAL
PARIS

A MA FEMME

A MES PARENTS

A MON MAITRE

Monsieur André CHRÉTIEN

Professeur à la Faculté des Sciences de Paris

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

Ce travail a été effectué dans les Laboratoires de l'Office National d'Etudes et de Recherches Aérospatiales, à Châtillon-sous-Bagneux.

Je prie Monsieur le Professeur P. Germain, ex-directeur général, et Monsieur le Professeur R. Castaing, directeur général de l'Office, ex-directeur scientifique de la Division des Matériaux, de bien vouloir trouver ici l'expression de ma vive gratitude pour l'aide matérielle et l'accueil dont j'ai bénéficié pendant mon séjour à l'O.N.E.R.A.

Je voudrais exprimer à mon Maître, Monsieur le Professeur A. Chrétien, l'expression de ma profonde et respectueuse reconnaissance pour la bienveillante sympathie qu'il m'a témoignée et les conseils qu'il m'a prodigués.

Monsieur le Professeur P. Silber et Monsieur B. Gaudreau, Chargé de Recherches au C.N.R.S., qui m'a judicieusement conseillé lors de la rédaction de ce mémoire, m'ont fait l'honneur de participer au Jury de cette thèse. Qu'il me soit permis de leur exprimer toute ma gratitude.

Je tiens à exprimer mes plus vifs remerciements à tous ceux dont l'aide m'a été précieuse à l'O.N.E.R.A. et, plus particulièrement, à Monsieur F. Lalau-Kéraly et Madame C. Bélinski, qui ont bien voulu effectuer toutes les analyses de spectrométrie infrarouge et me faire profiter de leur expérience dans ce domaine.

Enfin, que mes collègues de Laboratoire trouvent ici mention du plaisir que j'ai eu à travailler parmi eux.

INTRODUCTION

Certains nitrures métalliques peuvent être préparés par action de l'ammoniac sur les composés fluorés correspondants. Ainsi ont été obtenus les nitrures Cu_3N (1), GaN et InN (2), Ni_3N (3), Co_2N (4), AlN, VN, CrN, Fe_2N, NbN, Ta_3N_5 et U_3N_4 (5).

En revanche, la thermolyse des fluorures $(NH_4)_3M^{III}F_6$ sous courant de gaz inerte donne habituellement les fluorures $M^{III}F_3$, après départ par étapes du fluorure d'ammonium. Cependant, lors de la thermolyse de $(NH_4)_3GaF_6$, le nitrure GaN est obtenu en mélange avec le fluorure GaF_3.

Ce fait nous a incité à étudier l'action de l'ammoniac sur le gallium-tétrafluorure d'ammonium NH_4GaF_4 et les composés analogues de l'aluminium et de l'indium ; le thallium a été exclu en raison de la faible stabilité de sa valence 3.

Cette étude comparative a ensuite été étendue à la décomposition thermique des fluorures trihydratés d'aluminium, de gallium et d'indium.

GÉNÉRALITÉS

Appareil

Le tube-laboratoire,

— en nickel pour toutes les manipulations sous courant d'argon et, jusqu'à 500° C, sous courant d'ammoniac,

— en alumine frittée au-dessus de cette température pour ce dernier gaz,

est chauffé par un four électrique thermorégulé à $\pm$ 5° C. La température est repérée par un thermocouple dont la gaine, en nickel ou en alumine, selon le cas, touche la nacelle de platine contenant le composé fluoré étudié.

L'argon U (pureté : 99,995 %) est desséché par passage sur de l'anhydride phosphorique, l'ammoniac (pureté : 99,9 %), par passage sur de l'amidure de sodium, les débits gazeux étant de 40 ml/mn environ.

Analyses chimiques

1. *Dosage de l'azote.*

Il est effectué par acidimétrie de la solution ammoniacale obtenue par distillation en présence de soude qui attaque complètement, à l'ébullition, les sels ammoniacaux, les composés amminés du gallium et de

l'indium, le nitrure de gallium. Pour les nitrures d'aluminium et d'indium, il est procédé à une attaque préalable avec de l'acide sulfurique concentré à l'ébullition.

2. *Dosage des éléments métalliques.*

a) *Par l'E.D.T.A.*

L'aluminium et le gallium forment des complexes stables avec l'acide éthylènediaminetétracétique (E.D.T.A.) en milieu tampon acétique ; l'excès d'E.D.T.A. est dosé en retour par une solution titrée d'acétate de zinc, la dithizone servant d'indicateur (6). Pour le dosage du gallium, les ions F^- ne gênent pas. Dans le cas de l'aluminium, les complexes fluorés étant plus stables que le complexe formé avec l'E.D.T.A., le fluor est préalablement éliminé par action du sulfate acide de potassium fondu ; cette attaque est effectuée dans un creuset de platine.

b) *Calcination à l'air à 900° C du fluorure.*

L'indium peut aussi être dosé par l'E.D.T.A., mais la très grande sensibilité à l'hydrolyse de ses composés fluorés fait préférer leur calcination à l'air dans un creuset de platine. La transformation en oxyde In_2O_3 est totale à 900° C. Ce procédé est applicable à tous les composés fluorés de l'indium que nous avons étudiés. Si le fluorure de gallium trihydraté $GaF_3 \cdot 3\,H_2O$, calciné à l'air, se transforme intégralement en oxyde Ga_2O_3, pour les autres composés fluorés du gallium, par exemple $(NH_4)_3GaF_6$, une perte de gallium par volatilisation de GaF_3 est à redouter ; l'hydrolyse totale est encore plus difficile à obtenir pour les composés fluorés de l'aluminium. Il faut alors recourir à une attaque préalable par H_2SO_4 concentré à fumées blanches avant la calcination.

Le métal des nitrures d'aluminium, de gallium et d'indium est dosé aussi sous forme d'oxyde par calcination à l'air du nitrure.

3. *Dosage du fluor.*

Le fluor est séparé des ions métalliques qui gêneraient le dosage selon une variante de la méthode de Willard et Winter (7). Le fluorure est soumis à un entraînement à la vapeur d'eau en présence d'acide perchlorique. L'addition de perchlorate de sodium (10 g environ de $NaClO_4 \cdot H_2O$ pour 30 ml $HClO_4$ à 65 %) permet d'élever la température de distillation jusque vers 170° C sans que l'entraînement de $HClO_4$ soit trop important. Deux fractions de 200 millilitres chacune sont successivement distillées et recueillies dans de la soude en quantité suffisante pour neutraliser l'acidité, la première contient habituellement la totalité du fluor mis en jeu qui est ensuite dosé par gravimétrie du chlorofluorure de plomb PbClF (8 et 9).

Après neutralisation du distillat par HCl 0,1 N en présence de rouge de méthyle, un volume de solution saturée de chlorure de plomb, égal au volume distillé, est ajouté goutte à goutte sous agitation énergique. PbClF précipite et, après repos, est filtré sur un creuset à plaque de

verre fritté n° 4, lavé avec une solution saturée de PbClF et séché à l'étuve à 130° C.

Un grand excès de olu tion saturée de chlorure de plomb est nécessaire afin de rendre négligeable la solubilité du chlorofluorure de plomb qui atteint 325 mg/l à 25° C. La précision du dosage est de l'ordre de 1 %.

Les composés fluorés du gallium et de l'indium que nous avons étudiés, ainsi que le fluorure d'aluminium trihydraté $AlF_3 \cdot 3\,H_2O$ et l'aluminium-hexafluorure d'ammonium $(NH_4)_3AlF_6$, sont très bien attaqués par l'acide perchlorique dans les conditions de la distillation. Les produits de décomposition de $AlF_3 \cdot 3\,H_2O$ et le fluorure anhydre AlF_3 étant incomplètement solubilisés, il est nécessaire d'effectuer une fusion préalable du produit avec de la soude, dans un creuset d'argent. Après attaque, le contenu du creuset est repris par l'eau et l'acide perchlorique et dilué à volume connu, la distillation perchlorique est effectuée sur une portion aliquote.

Radiocristallographie.

Les spectres de diffraction des rayons X sont obtenus avec le montage de Debye-Scherrer par transmission. la chambre à focalisation étant associée à un monochromateur isolant la radiation Kα du cuivre. Pour une mesure précise des distances réticulaires, deux traits parallèles, séparés par une distance connue, sont gravés sur le film avant la pose du spectre. Cette distance sert de référence lors du dépouillement du spectre, ce qui permet de tenir compte d'une modification éventuelle du film au cours des opérations de développement.

Densité.

Elle a été déterminée au pycnomètre, le xylène servant de liquide de référence. L'échantillon pulvérulent, recouvert de xylène, est dégazé sous vide à l'aide d'une trompe à eau pendant deux heures. Le niveau du xylène est ensuite amené au repère dans un thermostat à 23° C.

Dans la suite de ce mémoire, d représente la densité et Z le nombre d'unités formulaires contenues dans la maille élémentaire.

Spectres d'absorption des radiations infrarouges.

Ces spectres ont été tracés entre 550 et 4 000 cm^{-1} avec un spectromètre « Perkin-Elmer » modèle 421. Pour la région spectrale s'étendant de 4 000 à 2 000 cm^{-1}, les produits sont mis en suspension dans l'hexachlorobutadiène, entre 2 000 et 550 cm^{-1}, la méthode des pastilles au bromure de potassium est utilisée.

ν et δ désignent respectivement les vibrations de valence et de déformation plane et les indices s ou d indiquent que la vibration est symétrique ou dégénérée ; ρ_w représente les vibrations de balancement et ρ_r les vibrations de rotation plane.

I. THERMOLYSE DES ALUMINIUM, GALLIUM ET INDIUM-HEXAFLUORURES D'AMMONIUM EN ATMOSPHÈRE INERTE

A. Préparation des produits de départ.

1. *Aluminium-hexafluorure d'ammonium* $(NH_4)_3AlF_6$.

Il est obtenu par addition d'une solution de nitrate d'aluminium $Al(NO_3)_3$ à une solution de fluorure d'ammonium, sous agitation, la quantité de NH_4F étant le double de la quantité stœchiométrique. Le précipité de $(NH_4)_3AlF_6$ est filtré, lavé à l'eau (la solubilité de $(NH_4)_3AlF_6$ y est très faible), rincé à l'alcool éthylique et séché sous vide en présence d'acide phosphorique.

Analyse	Al	F	N
% trouvé	13,78	57,92	21,57
% calculé	13,83	58,43	21,54

2. *Gallium-hexafluorure d'ammonium* $(NH_4)_3GaF_6$.

Le gallium métallique (pureté : 99,999 %) est très facilement attaqué par un excès d'acide fluorhydrique à 40 %, additionné de quelques gouttes d'eau oxygénée à 110 volumes. La solution fluorhydrique de l'ion Ga^{3+} est aussi obtenue par attaque à chaud de l'oxyde Ga_2O_3 par HF à 40 %. L'addition de carbonate d'ammonium à cette solution neutralise HF excédentaire, et en présence de NH_4F ainsi formé au sein de la solution fluorhydrique de Ga^{3+}, $(NH_4)_3GaF_6$ précipite. Après filtration, ce sel est lavé à l'alcool méthylique pour éliminer le fluorure d'ammonium entraîné, puis séché sous vide en présence d'anhydride phosphorique.

Analyse	Ga	F	N
% trouvé	29,15	47,52	17,60
% calculé	29,31	47,93	17,67

3. *Indium-hexafluorure d'ammonium* $(NH_4)_3InF_6$.

L'attaque de l'indium métallique par HF à 40 % additionné d'eau oxygénée est très lente. Il est préférable de partir de l'oxyde In_2O_3 pour préparer la solution fluorhydrique de In^{3+}. In_2O_3 résulte de la calcination à 900° C du nitrate, obtenu par attaque nitrique à chaud du métal (pureté : 99,999 %) et évaporation jusqu'à siccité.

$(NH_4)_3InF_6$ est ensuite obtenu, comme $(NH_4)_3GaF_6$, par addition de carbonate d'ammonium. Toutefois, $(NH_4)_3InF_6$ entraîne beaucoup

plus de fluorure d'ammonium et il faut procéder à son élimination par lavage à l'alcool méthylique à l'ébullition.

Analyse	In	F	N
% trouvé	40,59	40,23	14,85
% calculé	40,57	40,30	14,86

La méthode utilisée pour préparer $(NH_4)_3GaF_6$ et $(NH_4)_3InF_6$ ne permet d'obtenir $(NH_4)_3AlF_6$ qu'en très petite quantité, la solubilité du fluorure d'aluminium étant trop faible.

B. *Spectres de diffraction X des aluminium, gallium et indium-hexafluorures d'ammonium.*

Les aluminium et gallium-hexafluorures d'ammonium cristallisent dans le système cubique à faces centrées. Le paramètre a de la maille vaut 8,91 A° pour $(NH_4)_3AlF_6$ et 9,04 A° pour $(NH_4)_3GaF_6$: Z = 4 (10).

L'indium-hexafluorure d'ammonium cristallise dans le système quadratique. Nous avons indexé le spectre de poudre (tableau 1) en utilisant les paramètres proposés par Bode et Voss (11) : a = 6,53 A°, c = 9,49 A°; Z = 2 ($d_{mes.}$ = 2,40, $d_{cal.}$ = 2,32).

Tableau 1. — *Spectre X de* $(NH_4)_3InF_6$

$d_{obs.}$ (A°)	$d_{cal.}$ (A°)	hkl	I/I_0
5,383	5,380	101	FF
4,750	4,745	002	F
4,612	4,617	110	F
3,309	3,309	112	F
3,265	3,265	200	m
2,924	2,920	210	f
2,850	2,847	103	m
2,787	2,791	211	m
2,692	2,690	202	ff
2,485	2,487	212	ff
2,373	2,373	004	m
2,311	2,309	220	m
2,150	2,146	213	m
2,114	2,110	114	m
2,080	2,076	222	f
20,64	2,065	310	f
2,021	2,018	311	fff
1,923	1,919	204	m
1,893	1,893	312	m
1,826	1,823	105	m
1,797	1,793	303	ff
1,780	1,779	321	m
1,658	1,655	224	f
1,634	1,633	400	f

TABLEAU 1 *suite.* — *Spectre X de* $(NH_4)_3InF_6$

$d_{obs.}$ (A°)	$d_{cal.}$ (A°)	hkl	I/I_0
1,593	1,591	215	f
1,581	1,581	006	f
1,575	1,572	323	f
1,560	1,562	411	f
-----	1,558	314	-
1,541	1,544	402	ff
-----	1,539	330	-
1,500	1,496	116	ff
1,463	1,464	332	ff
-----	1,460	420	--
1,433	1,431	305	ff
1,423	1,424	206	fff
1,417	1,416	413	ff
1,398	1,396	422	ff
1,348	1,345	404	ff
1,328	1,327	107	fff
1,309	1,310	325	fff
1,305	1,305	226	fff
1,294	1,294	501, 431	fff
-----	1,292	334	---
1,258	1,256	316	fff
1,248	1,244	424	fff
1,238	1,236	512	fff
1,230	1,230	217	fff
1,215	1,213	520	fff
1,210	1,207	503, 433	fff
1,204	1,203	521	fff

(Intensité des raies évaluée visuellement. FF : très forte ; F : forte ; m : moyenne ; f : faible ; ff : très faible ; fff : extrêmement faible.)

C. *Thermolyse des aluminium, gallium et indium-hexafluorures d'ammonium en atmosphère inerte.*

La thermolyse de l'aluminium-hexafluorure d'ammonium (12 et 13) et celle du gallium-hexafluorure d'ammonium (14) ont déjà été étudiées. Notre travail est original dans le cas de l'indium-hexafluorure d'ammonium. Pour ces trois fluorures, du fluorure d'ammonium NH_4F est éliminé par sublimation.

$$(NH_4)_3MF_6 \xrightarrow{-\,2\,NH_4F} NH_4MF_4 \xrightarrow{-\,NH_4F} MF_3\,.$$

Cependant, dans le cas du gallium, une faible quantité de nitrure GaN accompagne le fluorure, ce qui implique la réaction de décomposition (14) :

$$NH_4GaF_4 \xrightarrow{-\,4\,HF} GaN.$$

Il faut opérer sous courant de fluor pour obtenir GaF_3 pur (15).

1. *Thermolyse de l'aluminium-hexafluorure d'ammonium* $(NH_4)_3AlF_6$ (12 et 13).

L'aluminium-tétrafluorure d'ammonium NH_4AlF_4, préparé par chauffage de $(NH_4)_3AlF_6$ sous courant de gaz inerte à 190° C est quadratique : $a = 3{,}587$ A° ; $c = 6{,}346$ A° ; $Z = 1$ (16). NH_4AlF_4 n'est plus stable au-dessus de 220° C et le fluorure AlF_3, rhomboédrique : $a = 5{,}030$ A° ; $\alpha = 58{,}65°$; $Z = 2$ (17), est le terme ultime de la décomposition à 350° C.

Nos observations ont confirmé ces résultats.

2. *Thermolyse du gallium-hexafluorure d'ammonium* $(NH_4)_3GaF_6$.

D'après Brewer, Garton et Goodgame (14), le nitrure GaN est le produit principal de la décomposition de $(NH_4)_3GaF_6$ sous courant d'azote au-dessus de 700° C ; le gallium-tétrafluorure d'ammonium NH_4GaF_4, quadratique ($a = 3{,}71$ A°, $c = 6{,}39$ A° ; $Z = 1$), s'obtient intermédiairement à 220° C. Ces auteurs obtiennent le fluorure GaF_3 pur par action de HF anhydre sur le gallium à 550° C ; sa maille est rhomboédrique : $a = 5{,}20$ A°, $\alpha = 57{,}5°$; $Z = 2$.

Selon nos observations, $(NH_4)_3GaF_6$ commence à se décomposer à 130° C sous courant d'argon. L'élimination de 2 NH_4F à 170° C donne NH_4GaF_4. Cette phase n'est plus stable au-dessus de 190° C et la décomposition est terminée à 350° C. L'analyse radiocristallographique montre que le produit obtenu est un mélange de fluorure GaF_3 en phase forte (14) et de nitrure GaN en phase faible (18). L'analyse chimique :

$$Ga = 57{,}47\ \% \text{ — } N = 1{,}43\ \% \text{ — } F = 41{,}00\ \%$$

correspond à une teneur en nitrure GaN de 8,5 %, suffisante pour colorer le mélange en jaune.

GaF_3 peut être séparé de GaN par sublimation sous courant d'argon, au-dessus de 800° C, suivie de condensation sur une paroi froide (15).

3. *Thermolyse de l'indium-hexafluorure d'ammonium* $(NH_4)_3InF_6$ (19).

Sous courant d'argon, la thermolyse de $(NH_4)_3InF_6$ commence à 120° C. L'indium-tétrafluorure d'ammonium NH_4InF_4 est obtenu à 170° C.

Analyse	In	F	N
% trouvé	54,82	36,21	6,77
% calculé	54,96	36,40	6,71

L'analyse radiocristallographique ne met pas en évidence de phase intermédiaire entre $(NH_4)_3InF_6$ et NH_4InF_4. Le spectre de diffraction X de NH_4InF_4 (tableau 2) correspond à une phase mal cristallisée.

TABLEAU 2. — *Spectre X de* NH_4InF_4

$d_{obs.}$ (A°)	I/I_0	$d_{obs.}$ (A°)	I/I_0	$d_{obs.}$ (A°)	I/I_0
6,70	FF	3,01	ff	1,951	f
6,41	m	2,79	m	1,910	ff
3,99	F	2,56	ff	1,819	ff
3,92	F	2,39	fff	1,773	ff
3,44	m	2,23	ff	1,754	fff
3,38	f	2,04	f	1,716	ff
3,35	f	1,995	f	1,662	fff
3,19	fff				

A partir de 185° C, l'indium-tétrafluorure d'ammonium perd du fluorure d'ammonium et laisse un résidu de fluorure d'indium InF_3 à 300° C.

Analyse	In	F
% trouvé	66,70	32,90
% calculé	66,81	33,18

InF_3 est très sensible à l'hydrolyse et l'argon doit être soigneusement desséché.

D'après le spectre de diffraction X, InF_3 obtenu à 300° C est mal cristallisé. Il faut chauffer à 450° C pour que la cristallisation soit bonne. La sensibilité de InF_3 à l'humidité atmosphérique dépend de sa température de formation : préparé à 300° C, il s'hydrolyse et dégage de l'acide fluorhydrique HF dès la température ambiante, contrairement au produit obtenu à 450° C.

D'après HEBECKER et HOPE (20), InF_3 cristallise dans le système rhomboédrique : ces auteurs proposent les paramètres $a = 5{,}42$ A°, $c = 14{,}43$ A° pour la maille hexagonale associée. Par comparaison avec les spectres de AlF_3 (17) et de GaF_3 (14), nous avons indexé celui de InF_3 (tableau 3) selon les paramètres rhomboédriques : $a = 5{,}74$ A°, $\alpha = 56{,}37°$; $Z = 2$ ($d_{cal.} = 4{,}66$, $d_{mes.} = 4{,}51$).

TABLEAU 3. — *Spectre X de* InF_3

$d_{obs.}$ (A°)	$d_{cal.}$ (A°)	hkl hex.	hkl rh.	I/I_0
3,940	3,934	102	110	FF
2,868	2,860	104	211	F
2,712	2,710	110	$10\bar{1}$	F
2,405	2,405	006	222	fff
2,364	2,361	113	210	f
2,233	2,232	202	200	f
1,964	1,967	204	220	m
1,802	1,799	116	$32\bar{1}$	m
1,721	1,723	212	$21\bar{1}$	m
1,688	1,684	108	332	f

TABLEAU 3 *suite.* — *Spectre X de* InF_3

$d_{obs.}$ (A°)	$d_{cal.}$ (A°)	hkl hex.	hkl rh	I/I_0
1,598	1,592	214	310	f
1,564	1,565	300	$11\bar{2}$	f
1,424	1,430	208	422	f
1,383	1,3798	119	432	ff
-----	1,3793	1·0·10	433	--
1,355	1,355	220	$20\bar{2}$	ff
1,313	1,312	306	330	ff
1,282	1,281	312	$30\bar{1}$	ff
1,267	1,265	218	431	ff
1,232	1,229	2·0·10	442	fff
1,226	1,225	314	$32\bar{1}$	fff
1,182	1,181	226	420	fff

II. ACTION DE L'AMMONIAC SUR LES ALUMINIUM, GALLIUM ET INDIUM-TÉTRAFLUORURES D'AMMONIUM

Cette étude a été motivée par la possibilité d'obtenir une faible quantité de nitrure GaN à côté du fluorure GaF_3 lors de la thermolyse de $(NH_4)_3GaF_6$ sous courant de gaz inerte. Des différences de comportement très importantes en présence d'ammoniac existent entre les fluorures des trois métaux.

Les produits de départ : aluminium, gallium et indium-tétrafluorures d'ammonium ont été obtenus par thermolyse sous courant d'argon de l'aluminium-hexafluorure d'ammonium à 190° C, des gallium et indium-hexafluorures d'ammonium à 170° C.

A. Travaux antérieurs.

1. Selon Funk et Böhland (5), dès 500° C, l'action de l'ammoniac sur $(NH_4)_3AlF_6$ donne le nitrure d'aluminium pur, dont la couleur et les propriétés chimiques dépendent de la température d'obtention.

Hahn et Juza (2) préparent les nitrures de gallium et d'indium en chauffant $(NH_4)_3GaF_6$ à 900° C et $(NH_4)_3InF_6$ à 580-600° C sous courant d'ammoniac. Ces auteurs ne s'intéressèrent pas aux étapes intermédiaires des réactions.

Les nitrures d'aluminium, de gallium et d'indium cristallisent dans le système hexagonal avec une structure du type wurtzite. Les paramètres de la maille contenant deux molécules valent :

	a (A°)	*c* (A°)	réf.
AlN	3,114	4,986	21
GaN.....	3,186	5,178	18
InN	3,54	5,705	18

2. Klemm et Kilian (22), par action de l'ammoniac liquide sur les fluorures trihydratés $GaF_3 \cdot 3\,H_2O$ et $InF_3 \cdot 3\,H_2O$, obtiennent les triammines $GaF_3 \cdot 3\,NH_3$ et $InF_3 \cdot 3\,NH_3$. Leur décomposition par élévation de la température conduit à des composés mal définis et ne permet pas de préparer les monoammines.

B. Action de l'ammoniac sur l'aluminium-tétrafluorure d'ammonium NH_4AlF_4.

A 20° C ou par élévation de la température, NH_4AlF_4 ne fixe pas d'ammoniac. A partir de 240° C, il perd du fluorure d'ammonium et donne, à 500° C, le fluorure AlF_3 identifié par la diminution de masse (variation observée : 30,4 % ; calculée : 30,6 %) et le spectre de diffraction X (17). AlF_3 réagit avec l'ammoniac au-dessus de 650° C pour former progressivement le nitrure AlN obtenu pur à 900° C et caractérisé par son spectre de diffraction X (21).

$$AlF_3 + 4\,NH_3 \longrightarrow AlN + 3\,NH_4F\nearrow$$

Analyse	Al	N
% trouvé	65,53	33,95
% calculé	65,82	34,18

Toutefois, tandis qu'une partie du fluorure d'aluminium réagit avec l'ammoniac, l'autre se sublime et se condense sur les parties froides de l'appareil : la diminution de masse observée (65,48 %) est supérieure à la variation calculée (51,21 %) à partir de AlF_3.

Remarquons que, contrairement à nos résultats, Funk et Böhland (5) constatent la formation de AlN dès 500° C.

C. Action de l'ammoniac sur le gallium-tétrafluorure d'ammonium NH_4GaF_4 (23).

La fixation de l'ammoniac par NH_4GaF_4, constatée dès 20° C, devient plus rapide par élévation de la température et le composé d'addition $NH_4GaF_4 \cdot NH_3$, mal cristallisé (tableau 4), est obtenu à 130° C.

Augmentation de masse observée : 10,30 % ; calculée : 10,40 %.

Analyse	Ga	F	N
% trouvé	38,65	42,07	15,44
% calculé	38,56	42,04	15,49

Tableau 4. — *Spectre de X* $NH_4GaF_4 \cdot NH_3$

$d_{obs.}$ (A°)	I/I_0	$d_{obs.}$ (A°)	I/I_0	$d_{obs.}$ (A°)	I/I_0
5,45	F	3,35	ff	2,83	fff
5,18	m	3,29	ff	2,74	fff
4,67	m	3,25	ff	2,62	fff
4,49	m	3,21	f	2,54	fff
3,56	f	3,18	f	2,32	fff

Le spectre d'absorption infrarouge de NH_4GaF_4 (fig. 1, spectre 1) comporte, dans le domaine des vibrations de valence $\nu(NH)$, des maximums d'absorption mal résolus situés vers 3 250, 3 100 et 2 900 cm^{-1}. La bande intense observée à 1 405 cm^{-1} correspond à la vibration de déformation triplement dégénérée δ_d du cation ammonium (24).

Dans le cas du gallium-tétrafluorure d'ammonium monoammine $NH_4GaF_4 \cdot NH_3$ (spectre 2), de nombreuses bandes de vibration apparaissent entre 3 500 et 2 700 cm^{-1}. Elles correspondent aux vibrations de valence $\nu(NH)$ de l'ion ammonium et de l'ammine. Les pics observés à des fréquences relativement faibles (3 280, 3 220 et 3 100 cm^{-1}) sont vraisemblablement dus aux vibrations de valence du cation ammonium, tandis que les bandes situées à 3 350 et 3 325 cm^{-1} correspondraient à celles de l'ammine (24). La multiplicité des pics apparaissant dans cette région montre que des liaisons hydrogène nombreuses et de forces différentes sont formées dans le cristal (25). Sur ce spectre infrarouge, la vibration de déformation triplement dégénérée δ_d du cation ammonium se trouve dédoublée : 1 435 et 1 405 cm^{-1}. Ce dédoublement provient d'une diminution de symétrie du cation NH_4^+ avec levée de dégénérescence (26).

En s'appuyant sur les résultats de travaux antérieurs (24), il est possible d'attribuer les bandes d'absorption de ce spectre relatives au groupe amminé coordonné :

1 610 cm^{-1} : $\delta_d(NH_3)$
1 280 cm^{-1} : $\delta_s(NH_3)$
765 cm^{-1} : $\rho_r(NH_3)$

Si NH_4GaF_4 est chauffé sous courant d'ammoniac entre 140 et 210° C, la fixation d'ammoniac a toujours lieu, mais du fluorure d'ammonium est éliminé par sublimation : la phase $NH_4GaF_4 \cdot NH_3$ formée dans un premier temps se transforme en fluorure de gallium monoammine $GaF_3 \cdot NH_3$. En faisant varier la durée du chauffage à 210° C, une augmentation de masse initiale est suivie d'une diminution de celle-ci : NH_3 est fixé plus rapidement que NH_4F n'est éliminé (tableau 5).

Tableau 5. — Action de NH_3 sur NH_4GaF_4 à 210° C
(NH_4GaF_4 : Ga % = 42,57, F % = 46,41, N % = 8,55)

Temps (h)	Ga %	F %	N %	Composition $NH_4GaF_4 \cdot NH_3$ %	Composition $GaF_3 \cdot NH_3$ %
14	39,90	41,60	15,13	90,64	9,36
38	45,52	39,95	11,30	27,87	72,13
53	47,34	39,60	10,31	10,34	89,66

A 225° C, l'élimination totale de NH_4F fournit le fluorure de gallium monoammine $GaF_3 \cdot NH_3$, bien cristallisé (tableau 6).

Analyse	Ga	F	N
% trouvé	48,21	39,42	9,69
% calculé	48,50	39,65	9,74

TABLEAU 6. — Spectre X de $GaF_3 \cdot NH_3$

$d_{obs.}$ (A°)	I/I_0	$d_{obs.}$ (A°)	I/I_0	$d_{obs.}$ (A°)	I/I_0
4,916	F	1,751	m	1,320	fff
3,577	FF	1,693	F	1,310	f
2,718	F	1,639	ff	1,294	f
2,493	f	1,522	f	1,271	f
2,458	f	1,514	m	1,247	f
1,920	F	1,403	ff	1,215	f
1,823	ff	1,359	f	1,189	f
1,790	m				

Le spectre infrarouge du fluorure de gallium monoammine (spectre 3) ne présente plus de bande qui puisse être attribuée au cation ammonium. Les pics apparaissant sur ce spectre correspondent aux vibrations suivantes :

3 310 et 3 230 cm^{-1} : $\nu(NH_3)$
1 610 cm^{-1} : $\delta_d(NH_3)$
1 365 cm^{-1} : $\delta_s(NH_3)$
760 cm^{-1} : $\rho_r(NH_3)$

Au-dessus de 250° C, la phase $GaF_3 \cdot NH_3$, blanche, n'est plus stable. Sous courant d'ammoniac, le produit jaunit superficiellement et le spectre de diffraction X révèle la formation de nitrure GaN. A 300° C, le contenu de la nacelle est entièrement jaune. La transformation de $GaF_3 \cdot NH_3$ en GaN est totale à 600° C ; il n'a pas été mis en évidence de phase intermédiaire. Le nitrure est alors gris clair : son spectre de diffraction X (18) est identique à celui du produit jaune obtenu à 300° C.

Analyse	Ga	N
% trouvé	82,90	16,44
% calculé	83,27	16,73

De plus, $GaF_3 \cdot NH_3$ chauffé sous courant d'argon n'est plus stable à partir de 340° C ; cette décomposition, totale à 600° C, donne, d'après l'analyse radiocristallographique, un mélange de GaF_3, en phase forte, et de GaN, en phase faible. Le taux d'azote : 3 %, correspond à 18 % de nitrure dans le mélange.

Le spectre d'absorption infrarouge du nitrure de gallium, non représenté ici, comporte une bande unique à 575 cm^{-1} qui se retrouve dans celui des produits de décomposition sous courant d'argon de $(NH_4)_3GaF_6$ et de $GaF_3 \cdot NH_3$.

En résumé, l'action de l'ammoniac sur le gallium-tétrafluorure d'ammonium peut se représenter par les réactions suivantes :

1. Jusqu'à 140° C, l'ammoniac se fixe sur NH_4GaF_4 pour donner une monoammine : $NH_4GaF_4 \cdot NH_3$.

$$NH_4GaF_4 + NH_3 \rightarrow NH_4GaF_4 \cdot NH_3 .$$

2. Au-dessus de cette température, la phase $NH_4GaF_4 \cdot NH_3$ n'est plus stable et donne le fluorure de gallium monoammine $GaF_3 \cdot NH_3$.

$$NH_4GaF_4 \cdot NH_3 \rightarrow GaF_3 \cdot NH_3 + NH_4F\nearrow .$$

3. Enfin, au-dessus de 250° C, $GaF_3 \cdot NH_3$ réagit avec l'ammoniac et se transforme progressivement en nitrure GaN sans que nous ayons pu distinguer les intermédiaires de la réaction.

$$GaF_3 \cdot NH_3 + 3\,NH_3 \rightarrow GaN + 3\,NH_4F\nearrow .$$

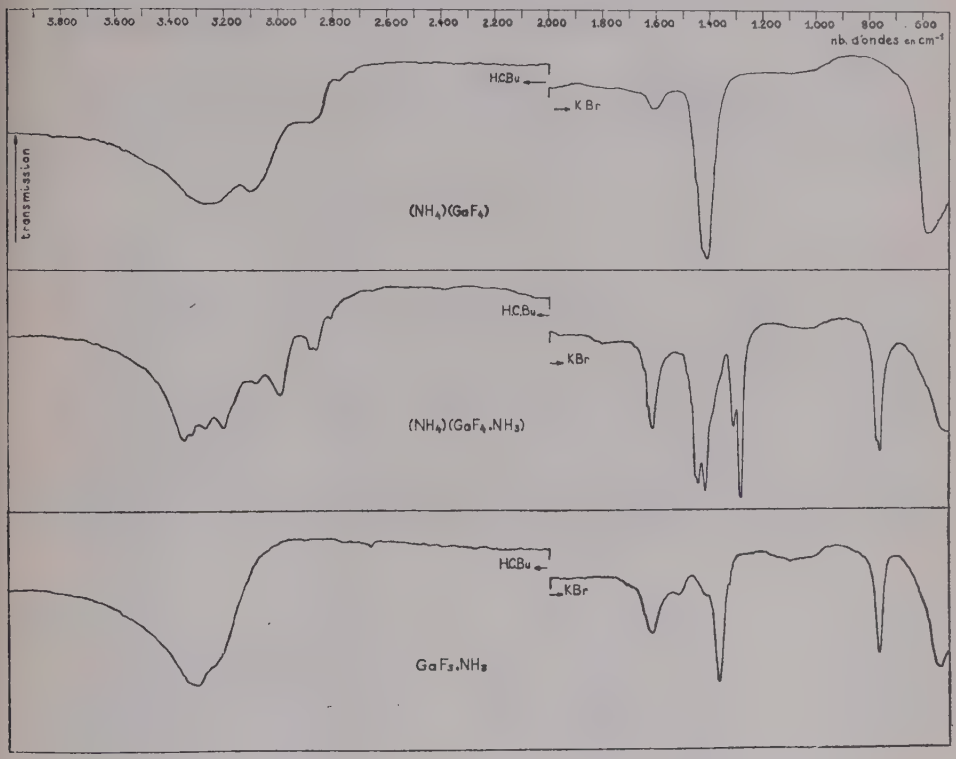


FIG. 1.

Spectre 1 : gallium-tétrafluorure d'ammonium NH_4GaF_4.
Spectre 2 : gallium-tétrafluorure d'ammonium monoammine $NH_4GaF_4.NH_3$.
Spectre 3 : fluorure de gallium monoammine $GaF_3.NH_3$.

D. ACTION DE L'AMMONIAC SUR L'INDIUM-TÉTRAFLUORURE D'AMMONIUM NH_4InF_4 (19).

Dès la température ambiante, NH_4InF_4 fixe très lentement de l'ammoniac. A 100° C, cette fixation est plus rapide et donne la diammine $NH_4InF_4 \cdot 2\,NH_3$.

Augmentation de masse observée : 15,82 % ; calculée : 16,31 %.

Analyse	In	F	N
% trouvé	47,54	31,55	17,12
% calculé	47,25	31,29	17,30

Le composé d'addition ainsi obtenu ne donne pas de cliché de diffraction X : il semble amorphe.

Le spectre infrarouge de NH_4InF_4 (fig. 2, spectre 1) présente bien les bandes de vibration d'un sel d'ammonium (24) : vibrations de valence ν(NH) à 3 310, 3 200 et 3 080 cm^{-1} et vibration de déformation δ_d à 1 420 cm^{-1}.

Le spectre infrarouge de $NH_4InF_4 \cdot 2\ NH_3$ (spectre 2), en plus de la vibration de déformation δ_d du cation ammonium, située à 1 420 cm^{-1}, présente les bandes de déformation d'une ammine (24).

1 630 cm^{-1} : $\delta_d(NH_3)$
1 300 et 1 270 cm^{-1} : $\delta_s(NH_3)$
730 cm^{-1} : $\rho_r(NH_3)$

Les bandes mal résolues apparaissant entre 2 800 et 3 400 cm^{-1} doivent correspondre aux vibrations de valence ν(NH) du cation ammonium et de l'ammine.

L'indium-tétrafluorure d'ammonium diammine $NH_4InF_4 \cdot 2\ NH_3$ est stable sous courant d'ammoniac jusqu'à 125° C. Au-dessus de cette température, on observe un début de décomposition. Le taux d'azote diminue et du fluorure d'ammonium est éliminé. En chauffant NH_4InF_4 sous courant d'ammoniac à diverses températures pendant seize heures, nous obtenons les résultats rassemblés dans le tableau 7.

Tableau 7. — Action de NH_3 sur NH_4InF_4

Température	In %	F %	N %	Composition du mélange (*)
130° C	49,90	32,26	14,02	$InF_3 \cdot 0{,}904\ NH_4F \cdot 1{,}397\ NH_3$
140° C	50,04	32,03	14,01	$InF_3 \cdot 0{,}875\ NH_4F \cdot 1{,}420\ NH_3$
150° C	51,43	32,09	12,90	$InF_3 \cdot 0{,}768\ NH_4F \cdot 1{,}274\ NH_3$
160° C	53,65	32,48	11,10	$InF_3 \cdot 0{,}672\ NH_4F \cdot 1{,}025\ NH_3$

(*) : notation dualistique.

L'étude par spectrométrie infrarouge montre qu'entre 130 et 160° C, une ammine nouvelle se manifeste en plus de $NH_4InF_4 \cdot 2\ NH_3$: il n'a pas été possible de l'obtenir pure, du fluorure d'ammonium étant éliminé par sublimation. Dans cet intervalle de température, trois phases sont en présence : $NH_4InF_4 \cdot 2\ NH_3$, une seconde ammine, peu stable thermiquement, de formule probable $NH_4InF_4 \cdot NH_3$, caractérisée par une bande de déformation $\delta_s(NH_3)$ située à 1 340cm^{-1} dans les spectres infrarouges des mélanges prélevés au cours de la réaction, et $InF_3 \cdot NH_3$. Seule cette dernière ammine apparaît dans les spectres de diffraction X et elle est obtenue pure au bout de vingt heures à 180° C.

Analyse	In	F	N
% trouvé	60,78	29,97	7,40
% calculé	60,79	30,19	7,42

Le spectre de diffraction X du fluorure d'indium monoammine $InF_3 \cdot NH_3$ (tableau 8) est indexé dans le système hexagonal, les paramètres étant égaux : $a = c = 5{,}84$ A° ; $Z = 2$ ($d_{cal.} = 3{,}63$; $d_{mes.} = 3{,}55$).

Son spectre infrarouge (spectre 3) est caractéristique d'une ammine (24). La vibration de déformation δ_d du cation ammonium est absente, les bandes de vibration caractéristiques du groupe amminé sont les suivantes :

3 310, 3 250 et 3 180 cm^{-1} : $\nu(NH)$
1 620 cm^{-1} : $\delta_d(NH_3)$
1 310 cm^{-1} : $\delta_s(NH_3)$
740 cm^{-1} : $\rho_r(NH_3)$

Tableau 8. — Spectre X de $InF_3 \cdot NH_3$

$d_{obs.}$ (A°)	$d_{cal.}$ (A°)	hkl	I/I_0
5,057	5,057	100	F
3,824	3,823	101	FF
2,921	2,920	110, 002	m
2,611	2,612	111	m
2,528	2,529	200, 102	m
2,065	2,065	112	m
1,910	1,912	210, 202	m
1,817	1,817	103, 211	F
1,686	1,686	300	fff
1,619	1,620	301, 113	f
1,599	1,599	212	f
1,460	1,460	220, 302, 004	ff
1,403	1,403	104, 310	ff
1,364	1,364	213, 311	m
1,305	1,306	114, 222	f
1,274	1,274	303	ff
1,265	1,264	204, 312, 400	f
1,160	1,160	214, 402, 320	f
1,138	1,138	105, 313, 321	f

Le fluorure d'indium monoammine $InF_3 \cdot NH_3$ est stable sous courant d'ammoniac jusqu'à 320° C. Au-dessus de cette température, le taux d'azote diminue (tableau 9).

Tableau 9. — Action de NH_3 sur $InF_3 \cdot NH_3$ pendant 18 heures

Température	In %	F %	N %
350° C	67,37	27,79	4,18
400° C	67,34	29,21	3,00
450° C	67,08	30,67	1,87

Dans tout le domaine de température exploré, l'analyse radiocristallographique met en évidence une seule phase : le fluorure d'indium (chapitre Ier, § C, 3). Cependant, les bandes du spectre infrarouge (spectre 4) peuvent être attribuées à un amidofluorure d'indium par comparaison avec les spectres de l'amidochlorure et de l'amidobromure de mercure $Hg(NH_2)Cl$ et $Hg(NH_2)Br$ (27 et 28). Les pics bien définis apparaissant à 3 340 et 3 280 cm^{-1} correspondent aux vibrations de valence $\nu(NH)$ de groupes NH_2 non liés par des liaisons hydrogène. Les autres bandes caractéristiques du groupe amidure sont :

1 500 cm^{-1} et inflexion à 1 505 cm^{-1} : $\delta_s(NH_2)$
1 035 cm^{-1} : $\rho_w(NH_2)$
620 cm^{-1} : $\rho_r(NH_2)$

Ainsi, deux phases sont en présence : InF_3, identifié par son spectre de diffraction X et un amidofluorure d'indium, de formule mal définie, peut-être $In(NH_2)F_2$, n'apparaissant pas sur les spectres de diffraction X, mais caractérisé par son spectre infrarouge.

De plus, $InF_3 \cdot NH_3$, chauffé sous courant d'argon à 300° C, donne uniquement le fluorure InF_3 : les bandes caractéristiques du groupe amidure sont absentes du spectre infrarouge. L'amidofluorure ne se formerait donc pas par décomposition de $InF_3 \cdot NH_3$, mais par action de NH_3 sur InF_3 provenant de sa dissociation.

Le produit ultime de la réaction entre NH_4InF_4 et NH_3 à 500° C, de couleur noire, est, d'après le spectre de diffraction X, un mélange de nitrure InN, en phase forte (18), et d'indium métallique (29), ce que confirment les analyses chimiques, la teneur en azote étant un peu faible.

Analyse	In	N
% trouvé	90,76	9,20
% calculé pour InN	89,12	10,88

Le nitrure d'indium, de faible stabilité thermique : $\Delta H = -4{,}6$ kcal/mole (2), se décompose partiellement en ses éléments. Les conditions opératoires optimums pour l'obtenir pur ont été précisées par Hahn et Juza (2).

En résumé, l'ensemble des résultats obtenus lors de l'étude de l'action de l'ammoniac sur l'indium-tétrafluorure d'ammonium peut se représenter par les réactions suivantes :

1. De la température ambiante jusqu'à 125° C, NH_3 se fixe sur NH_4InF_4 pour former un composé d'addition : l'indium-tétrafluorure d'ammonium diammine $NH_4InF_4 \cdot 2\,NH_3$.

$$NH_4InF_4 + 2\,NH_3 \rightarrow NH_4InF_4 \cdot 2\,NH_3 .$$

2. Au-dessus de 125° C, $NH_4InF_4 \cdot 2\,NH_3$ n'est plus stable ; cette diammine se dissocie pour donner la monoammine $InF_3 \cdot NH_3$ avec passage par un intermédiaire que nous n'avons pas pu isoler, probablement $NH_4InF_4 \cdot NH_3$.

$$NH_4InF_4 \cdot 2\,NH_3 \rightarrow NH_4InF_4 \cdot NH_3 + NH_3\nearrow$$
$$NH_4InF_4 \cdot NH_3 \rightarrow InF_3 \cdot NH_3 + NH_4F\nearrow$$

3. Au-dessus de 320° C, $InF_3 \cdot NH_3$ se dissocie en NH_3 et InF_3, qui réagit partiellement avec NH_3 pour donner un amidofluorure d'indium que nous n'avons pas isolé.

$$InF_3 \cdot NH_3 \rightarrow InF_3 + NH_3\nearrow$$
$$InF_3 + 2\,NH_3 \rightarrow In(NH_2)F_2 + NH_4F\nearrow$$

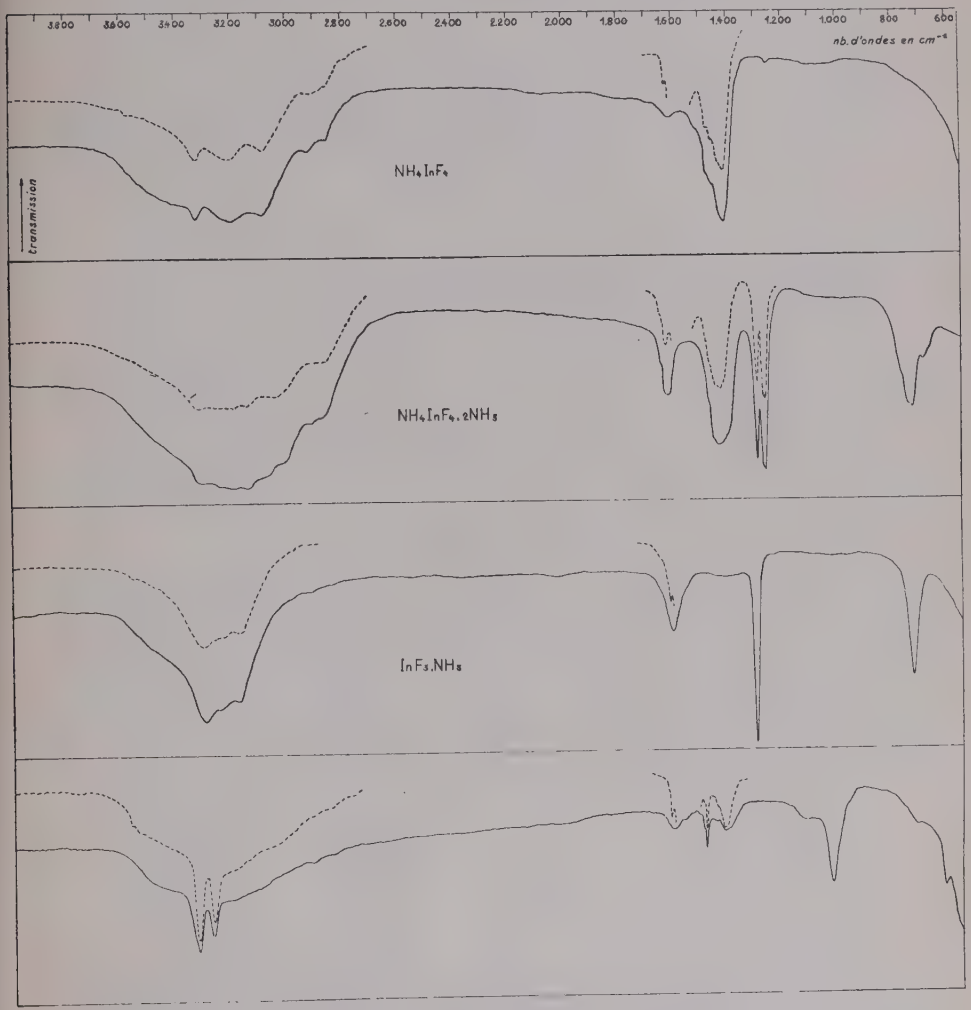


Fig. 2.

– – – – Produit en suspension dans l'hexachlorobutadiène.
——— Produit pastillé avec KBr.
Spectre 1 : indium-tétrafluorure d'ammonium.
Spectre 2 : indium tétrafluorure d'ammonium diammine.
Spectre 3 : fluorure d'indium monoammine.
Spectre 4 : amidofluorure d'indium.

4. Enfin, à 500° C, le nitrure d'indium est le terme ultime de la réaction ; toutefois, sa stabilité thermique est faible et il tend à se décomposer en ses éléments.

$$InF_3 + 4\,NH_3 \rightarrow InN + 3\,NH_4F\nearrow$$
$$In(NH_2)F_2 + 2\,NH_3 \rightarrow InN + 2\,NH_4F\nearrow$$
$$2\,InN \rightarrow 2\,In + N_2\nearrow$$

III. DÉCOMPOSITION THERMIQUE DES FLUORURES D'ALUMINIUM, DE GALLIUM ET D'INDIUM TRIHYDRATÉS

A. Produits de départ.

1. *Fluorure d'aluminium trihydraté* $AlF_3 \cdot 3\,H_2O$.

Nous utilisons le produit pur « Prolabo ».

Analyse de $AlF_3 \cdot 3\,H_2O$	Al	F
% trouvé	19,44	41,08
% calculé	19,54	41,30

Il s'agit de la variété stable β, quadratique : $a = 7{,}734$ A°, $c = 3{,}665$ A° ; $Z = 2$ (30).

2. *Fluorures de gallium et d'indium trihydratés.*

$GaF_3 \cdot 3\,H_2O$ et $InF_3 \cdot 3\,H_2O$ sont obtenus par concentration au bain de sable des solutions fluorhydriques résultant de l'attaque du gallium (chapitre Ier, § A, 2) et de l'oxyde d'indium (chapitre Ier, § A, 3). Ces sels cristallisent au refroidissement et sont séparés par filtration. $GaF_3 \cdot 3\,H_2O$ est séché sous vide en présence de P_2O_5 et KOH. $InF_3 \cdot 3\,H_2O$ est séché à l'air, la dessication sous vide à 20° C pouvant entraîner un début de décomposition avec départ de HF et H_2O.

Analyse de $GaF_3 \cdot 3\,H_2O$	Ga	F
% trouvé	38,50	31,27
% calculé	38,56	31,52

Analyse de $InF_3 \cdot 3\,H_2O$	In	F
% trouvé	50,65	25,35
% calculé	50,82	25,24

Le spectre de poudre de $GaF_3 \cdot 3\,H_2O$ (tableau 10) est indexé dans le système rhomboédrique ; les paramètres $a = 6{,}26$ A°, $\alpha = 96{,}83°$ sont déduits de ceux proposés par Maak, Eckerlin et Rabenau (31) pour la maille hexagonale associée : $a = 9{,}36$ A°, $c = 9{,}46$ A°. La densité mesurée, 2,55, correspond à deux molécules par maille rhomboédrique ($d_{cal.} = 2{,}51$). La structure cristalline de $GaF_3 \cdot 3\,H_2O$ est isotype de la forme métastable α de $AlF_3 \cdot 3\,H_2O$ (31 et 32).

Le spectre de poudre de $InF_3.3\,H_2O$ (tableau 11) est indexé selon une maille quadratique d'après les paramètres proposés par Maak et coll. (31) : $a = 7{,}94$ A°, $c = 4{,}10$ A° ; $Z = 2$ ($d_{cal.} = 2{,}90$, $d_{mes.} = 2{,}85$).

B. Thermolyse des fluorures d'aluminium, de gallium et d'indium trihydratés.

Cette étude a été effectuée, d'une part, sous courant d'argon, d'autre part, à l'air libre. Dans ce dernier cas, à haute température, la vapeur d'eau atmosphérique intervient pour poursuivre l'hydrolyse provoquée à basse température par l'eau de constitution.

1. *Thermolyse du fluorure d'aluminium trihydraté.*

a) *Sous courant de gaz inerte.*

$AlF_3 \cdot 3\,H_2O$, chauffé sous courant d'argon pendant vingt-quatre heures, à des températures croissantes, se décompose avec perte d'eau et d'acide fluorhydrique à partir de 100° C (tableau 12 et fig. 3).

Si le spectre de diffraction X de $AlF_3 \cdot 3\,H_2O$ se conserve pour les essais effectués à 100, 120 et 150° C, le produit devient pratiquement amorphe à 200° C et des raies très diffuses (d = 3,55 — 2,13 — 1,75 et 1,59 A°) appartenant au spectre de AlF_3 (17) apparaissent à 300° C. Une bonne cristallisation est obtenue à 500° C : le spectre s'identifie à celui de AlF_3 (17).

Tableau 10. — Spectre X de $GaF_3 \cdot 3\,H_2O$

$d_{obs.}$ (A°)	$d_{cal.}$ (A°)	hkl (hex.)	hkl (rh.)	I/I_0
4,680	4,680	110	$10\bar{1}$	FF
4,080	4,086	102	110	FF
3,071	3,078	202	200	ff
2,700	2,702	300	$11\bar{2}$	fff
2,570	2,572	212	$21\bar{1}$	F
2,340	2,340	220	$20\bar{2}$	fff
2,039	2,043	204	220	f
1,869	1,872	214	310	m
1,858	1,863	402	$22\bar{2}$	m
1,769	1,769	410	$21\bar{3}$	f
1,728	1,731	322	$31\bar{2}$	f
1,627	1,630	314	$32\bar{1}$	m
1,557	1,560	330	$30\bar{3}$	ff
1,532	1,534	502	$11\bar{4}$	fff
1,490	1,494	116	321	f
1,459	1,457	422	$40\bar{2}$	ff
1,389	1,392	512	323	ff

TABLEAU 10 *suite.* — Spectre X de $GaF_3 \cdot 3\,H_2O$

$d_{obs.}$ (A°)	$d_{cal.}$ (A°)	hkl (hex.)	hkl (rh.)	I/I_0
1,362	1,362	306	330	ff
1,349	1,351	600	$22\bar{4}$	ff
1,305	1,307	107	322	ff
1,296	1,298	520	$31\bar{4}$	ff
1,284	1,283	432	$41\bar{3}$	fff
1,194	1,196	612	$21\bar{5}$	ff
1,178	1,177	416	$43\bar{1}$	ff
1,167	1,170	440	$40\bar{4}$	ff

TABLEAU 11. — Spectre X de $InF_3 \cdot 3\,H_2O$

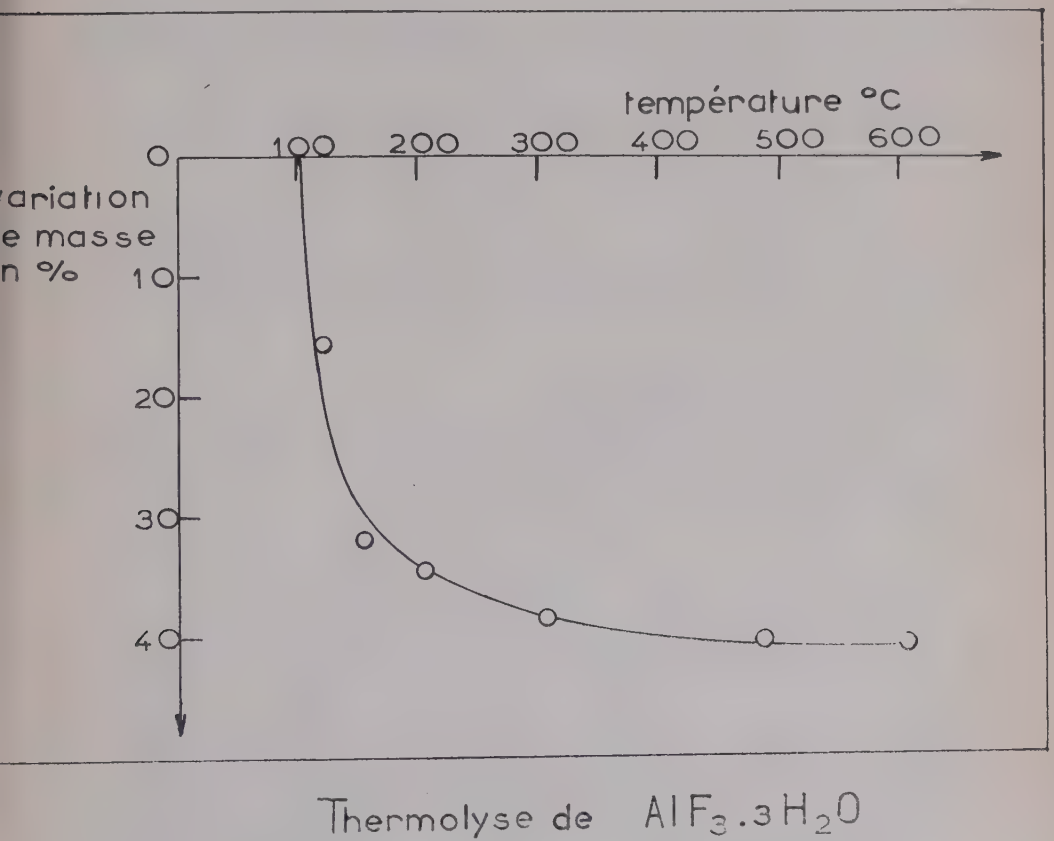
$d_{obs.}$ (A°)	$d_{cal.}$ (A°)	hkl	I/I_0
5,620	5,615	110	FF
4,110	4,100	001	f
3,972	3,970	200	F
3,640	3,643	101	FF
3,315	3,311	111	m
2,806	2,807	220	m
2,682	2,684	211	m
2,515	2,511	310	m
2,320	2,316	221	fff
2,227	2,224	301	f
2,141	2,141	311	m
2,052	2,050	002	ff
1,987	1,985	400 — 102	F
1,940	1,940	321	F
1,869	1,871	330	f
1,826	1,821	202	ff
1,791	1,787	401	m
1,772	1,775	212 — 420	m
1,749	1,743	411	m
1,703	1,703	331	f
1,654	1,655	222	fff
1,633	1,629	421	f
1,592	1,588	312	f
1,553	1,557	510	f
1,500	1,501	322	m
1,484	1,481	431 — 501	f
1,455	1,456	511	ff
1,400	1,404	412 — 440	f
1,393	1,388	521	f
1,380	1,383	332	f
1,369	1,366	003	ff
1,345	1,342	422	f

Tableau 12. — Décomposition thermique de $AlF_3 \cdot 3\,H_2O$

Température (°C)	$\frac{\Delta M}{M} \times 100$	Al %	F %	F/Al
100	1,624	19,86	41,55	2,970
120	14,86	22,95	47,58	2,943
150	31,37	28,47	58,37	2,910
200	34,04	29,63	60,24	2,886
300	38,15	31,59	63,82	2,867
500	40,16	32,66	64,95	2,823
600	40,32	32,75	63,47	2,752

$\frac{\Delta M}{M} \times 100$: diminution de masse.

F/Al : nombre d'atomes de fluor pour un atome d'aluminium. Les essais à 500° et 600° C sont effectués à partir d'un produit préalablement chauffé à 300° C.



Thermolyse de $AlF_3.3H_2O$

Fig. 3.

Le spectre infrarouge de $AlF_3 \cdot 3\,H_2O$ présente une bande très large entre 2 700 et 3 700 cm^{-1} due à la présence de molécules d'eau liées. Elle diminue d'intensité au fur et à mesure que la température de décomposition augmente et disparaît pour un produit chauffé à 600° C. Aucune bande nouvelle n'apparaît.

b) *A l'air libre.*

A 300° C, les résultats sont analogues à ceux obtenus sous courant d'argon : pour une diminution de masse de 38,46 %, Al = 31,75 %, F = 63,75 %, soit F/Al = 2,85.

A 600° C, l'hydrolyse du fluorure par la vapeur d'eau atmosphérique devient très importante : la diminution de masse atteint 61,48 % et Al = 50,77 %, F % = 5,42 %, soit F/Al = 0,152. Le spectre de diffraction X est celui d'un produit très mal cristallisé présentant cinq raies diffuses (d = 2,40 — 2,28 — 2,12 — 1,98 et 1,40 A°) attribuables à la variété χ de l'alumine (33). A 1 000° C, le spectre s'identifie à celui de l'alumine-α (34).

En résumé, il n'est pas possible de préparer le fluorure anhydre AlF_3 par décomposition thermique du trihydrate en atmosphère inerte, puisque deux processus se superposent :

1. Une déshydratation conduisant au fluorure anhydre :

$$AlF_3 \cdot 3\,H_2O \rightarrow AlF_3 + 3\,H_2O\nearrow$$

2. Une hydrolyse due à l'eau de constitution :

$$2\,AlF_3 \cdot 3\,H_2O \rightarrow Al_2O_3 + 6\,HF\nearrow + 3\,H_2O\nearrow$$

La réaction de déshydratation est cependant prédominante.

Nos résultats sont en désaccord avec ceux de Bradley (35), qui n'observe pas de réaction d'hydrolyse au-dessous de 200° C.

2. *Thermolyse du fluorure de gallium trihydraté.*

a) *Sous courant de gaz inerte.*

Le tableau 13 et la courbe de thermolyse (fig. 4) rassemblent les résultats obtenus en chauffant $GaF_3 \cdot 3\,H_2O$ sous courant d'argon pendant vingt-quatre heures à diverses températures.

Tableau 13. — Décomposition thermique de $GaF_3 \cdot 3\,H_2O$

Température (°C)	$\frac{\Delta M}{M} \times 100$	Ga %	F %	F/Ga
120	1,438	39,06	31,72	2,980
130	2,276	39,38	31,39	2,925
140	7,152	41,44	31,14	2,757
150	28,33	53,40	31,34	2,154
200	35,91	59,65	31,21	1,920
400 (*)	37,23	61,44	27,69	1,654
500 (*)	38,54	62,74	26,87	1,572

(*) : essais effectués sur un produit préalablement chauffé à 200° C.

Si le spectre de diffraction X de $GaF_3 \cdot 3\,H_2O$ se conserve jusqu'à 140° C, le produit de décomposition est amorphe à partir de 150° C ; les raies de GaF_3 (14) apparaissent faiblement à 500° C.

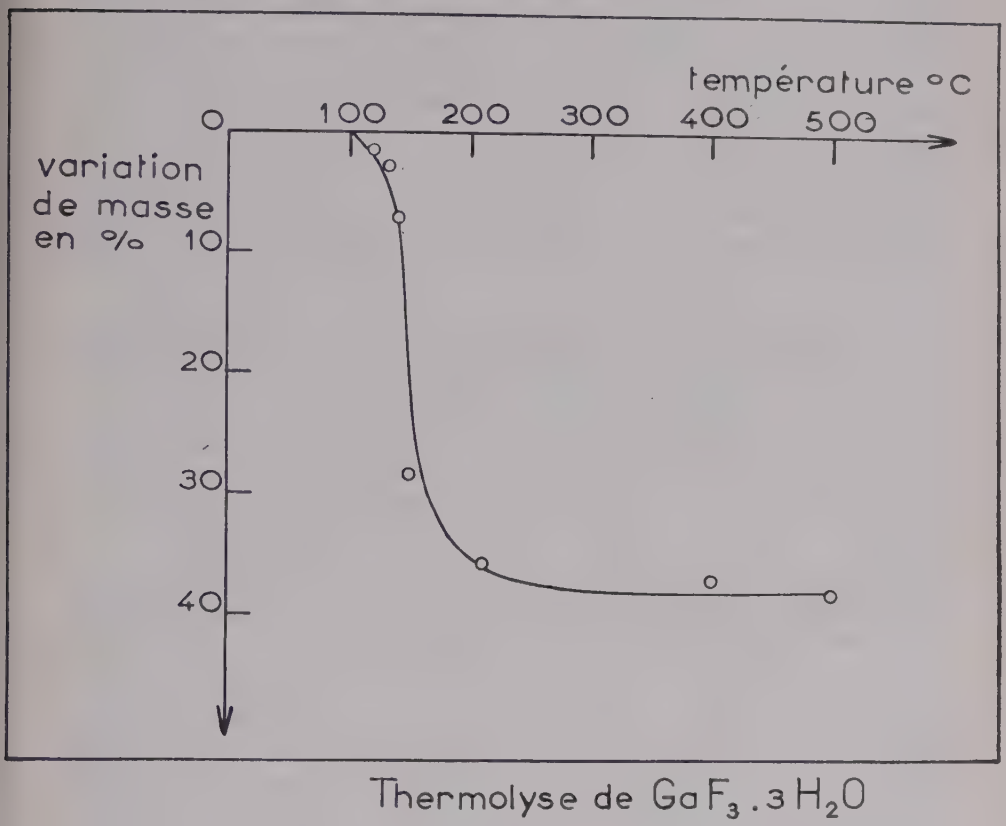


Fig. 4.

La bande, très large entre 2 700 et 3 700 cm^{-1} du spectre infrarouge de $GaF_3 \cdot 3\,H_2O$ diminue d'intensité quand la température augmente et disparaît pour un produit chauffé à 500° C. Aucune bande nouvelle n'apparaît.

b) *A l'air libre.*

Les résultats sont analogues à ceux obtenus sous courant d'argon jusqu'à 150° C. Au-dessus de cette température, l'hydrolyse par la vapeur d'eau atmosphérique intervient : elle est pratiquement totale à 600° C. La diminution de masse observée : 47,7 % correspond à la formation de l'oxyde Ga_2O_3 (variation calculée : 48,15 %) ; le produit ne donne pas

de spectre de diffraction X. Il faut chauffer à 1 000° C pour observer le spectre de la variété β de Ga_2O_3 (36).

En résumé, le processus de décomposition de $GaF_3 \cdot 3\,H_2O$ est identique à celui de $AlF_3 \cdot 3\,H_2O$. Cependant, la réaction d'hydrolyse est beaucoup plus marquée, le rapport F/Ga étant inférieur au rapport F/Al pour une même température.

3. *Thermolyse du fluorure d'indium trihydraté.* (37)

a) *Travaux antérieurs.*

— D'après Ensslin et Dreyer (38), $InF_3 \cdot 3\,H_2O$ chauffé à 150° C donne le fluorure anhydre InF_3.

— Selon Deichmann et Tananaev (39), la décomposition thermique de $InF_3 \cdot 3\,H_2O$ s'effectue à 140-150° C selon le schéma :

$$2\,InF_3 \cdot 3\,H_2O \rightarrow In_2F_4O \cdot H_2O + 4\,H_2O\nearrow + 2\,HF\nearrow.$$

L'oxyfluorure $In_2F_2O_2$ se forme à 435° C et la calcination à 1 000° C donne l'oxyde In_2O_3. Aucune détermination analytique ou radiocristallographique n'est rapportée par ces auteurs.

— Par hydrolyse de $InF_3 \cdot 3\,H_2O$ en milieu HF 2 M à 300° C sous pression, Forsberg (40) prépare l'hydroxyfluorure $InF_2(OH)$, à structure monoclinique d'après l'étude sur un monocristal : $a = 5{,}780$ A°, $b = 5{,}157$ A°, $c = 3{,}874$ A°, $\beta = 98{,}74°$; $Z = 2$. Cet hydroxyfluorure se formerait aussi par thermolyse sous vide de $InF_3 \cdot 3\,H_2O$ (41).

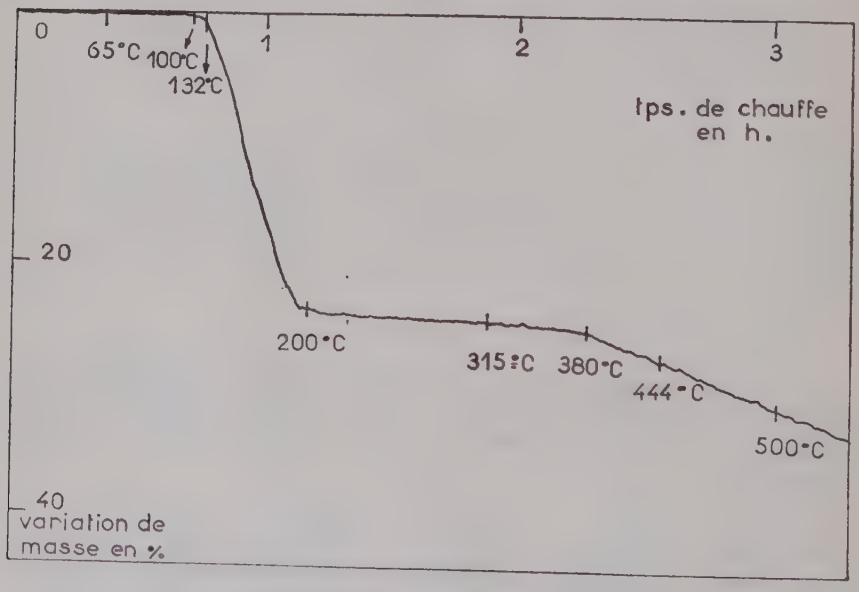


Fig. 5.

Courbe de thermogravimétrie de $InF_3 \cdot 3\,H_2O$.

b) *Thermolyse à l'air libre.*

La thermogravimétrie à l'air libre de $InF_3 \cdot 3\,H_2O$, effectuée avec un échauffement de 150° C/h, met en évidence un composé intermédiaire (fig. 5). Pour préciser la nature de cette phase, nous avons chauffé à l'étuve ce fluorure contenu dans un creuset de platine. La masse reste constante jusqu'à 90° C. Au-dessus de cette température, un départ de HF se manifeste par l'attaque d'un verre de montre posé sur le creuset. La diminution de masse observée atteint 24,1 % à 100° C, la variation résiduelle est de 0,1 % à 215° C.

Le spectre d'absorption infrarouge de ce composé présente une bande très aiguë à 3 570 cm^{-1}, qui peut être attribuée, d'après sa forme et sa fréquence, à la vibration de valence ν(OH) d'un hydroxyle libre (24 et 42) ; elle se distingue de la bande très large, comprise entre 2 700 et 3 700 cm^{-1}, due à la présence de molécules d'eau liées, rencontrée dans le spectre de $InF_3 \cdot 3\,H_2O$.

L'existence de l'hydroxyle OH jointe aux résultats des analyses permet d'identifier ce composé à l'hydroxyfluorure $In_2F_5(OH)$.

Diminution de masse observée : 24,20 %
— calculée : 24,38 %

Analyses	In	F
% trouvé	67,06	27,63
% calculé	67,20	27,82

Son spectre de diffraction correspond à une phase bien cristallisée (tableau 14) ; nous l'avons indexé dans le système rhomboédrique : $a = 5{,}76$ A°, $\alpha = 54°$; $Z = 1$ ($d_{cal.} = 4{,}88$, $d_{mes.} = 4{,}84$). Pour la maille hexagonale associée : $a = 5{,}23$ A°, $c = 14{,}72$ A°.

Ce spectre présente de grandes analogies avec ceux de InF_3 (tabl. 3) et de $InF_2(OH)$ (tableau 14). Cependant, une maille monoclinique identique à celle de $InF_2(OH)$ (40) ne peut rendre compte de l'existence de deux raies du spectre de $In_2F_5(OH)$ (d = 2,309 et 1,386 A°) absentes de celui de $InF_2(OH)$: il faut recourir à une maille rhomboédrique de paramètres voisins de ceux de InF_3. (Forsberg (40) signale la possibilité d'indexer le spectre de poudre de $InF_2(OH)$ selon une maille rhomboédrique de paramètres $a = 3{,}874$ A°, $\alpha = 83{,}48°$, mais l'étude d'un monocristal indique une structure monoclinique.) Nous proposons pour $In_2F_5(OH)$ l'indexation la plus simple en accord avec le spectre de poudre. Une étude sur un monocristal permettrait d'en préciser la structure. Les deux hydroxyfluorures correspondent donc bien à deux phases distinctes.

$In_2F_5(OH)$ blanc, chauffé à l'air au-dessus de 255° C, jaunit faiblement et perd de l'acide fluorhydrique. La phase nouvelle ainsi obtenue est difficile à isoler, car l'hydrolyse se poursuit et conduit à l'oxyde In_2O_3 jaune. En opérant à 320° C, les résultats de l'analyse chimique joints à la disparition de la bande à 3 570 cm^{-1} du spectre infrarouge et à l'obtention d'un spectre de diffraction X nouveau, où In_2O_3 apparaît très faiblement, conduisent à identifier cette phase intermédiaire avec l'oxyfluorure d'indium InOF.

Analyse	In	F
% trouvé	76,97	11,77
% calculé pour InOF	76,63	12,68

Le tableau 15 donne la liste des distances interréticulaires du spectre de poudre de InOF.

TABLEAU 14.

Spectre X de $In_2F_5(OH)$					Spectre X de $InF_2(OH)$ (40)	
$d_{obs.}$ (A°)	$d_{cal.}$ (A°)	hkl hex.	hkl rh.	I/I_0	d (A°)	I/I_0
3,863	3,857	102	110	FF	3,827	F
2,855	2,856	104	211	F	2,855	F
2,616	2,615	110	10$\bar{1}$	m	2,578	F
2,450	2,453	006	222	fff	2,476	fff
2,309	2,308	113	210	m	-----	—
2,164	2,1645	202	200	m	2,139	m
1,930	1,9285	204	220	m	1,914	m
1,789	1,789	116	321	F	1,786	m
1,701	1,705	108	332	f	1,715	f
-----	1,7005	211	20$\bar{1}$	-	-----	-
1,671	1,667	212	21$\bar{1}$	f	1,647	m
1,553	1,552	214	310	f	1,537	m
1,509	1,510	300	11$\bar{2}$	f	1,489	m
1,427	1,428	208	422	f	1,428	ff
1,396	1,400	1·0·10	433	f	1,410	ff
1,386	1,387	119	432	ffff	-----	—
-----	1,3075	220	20$\bar{2}$	—	1,289	ff
1,286	1,286	306	330	fff	1,276	ff
1,253	1,253	218	431	f	1,250	f
-----	1,252	311	21$\bar{2}$	-	-----	-
1,233	1,234	2·0·10	442	ff	1,237	f

TABLEAU 15. — Spectre X de InOF

$d_{obs.}$ (A°)	I/I_0	$d_{obs.}$ (A°)	I/I_0	$d_{obs.}$ (A°)	I/I_0
4,78	m	1,776	f	1,410	fff
3,23	FF	1,767	f	1,381	fff
2,91	FF	1,701	f	1,353	m
2,70	m	1,621	fff	1,299	fff
2,56	m	1,613	f	1,275	m
2,52	m	1,606	f	1,268	f
2,38	fff	1,592	f	1,251	f
2,21	f	1,579	f	1,238	f
2,09	fff	1,555	f	1,228	fff
2,07	F	1,535	f	1,182	f
1,914	fff	1,472	f	1,176	f
1,859	F	1,453	f	1,173	f
1,800	fff				

A 600° C, l'hydrolyse totale de $InF_3 \cdot 3\,H_2O$ fournit l'oxyde In_2O_3 identifié par la diminution de masse (variation observée : 38,49 %, calculée : 38,55 %) et le spectre de diffraction X (43).

Remarque. — Depuis notre publication (37), InOF a été préparé pur par Chamberland et Babcock (44) par réaction à l'état solide à 800 — 1 000° C entre InF_3 et In_2O_3 en tube de platine scellé, sous vide. Ces auteurs publient un spectre de diffraction X très voisin du nôtre et concluent à une structure orthorhombique de paramètres $a = 8{,}370$ A°, $b = 10{,}182$ A°, $c = 7{,}030$ A° ; $Z = 16$, d'après l'étude sur un monocristal.

c) Thermolyse en atmosphère inerte et sèche.

$InF_3 \cdot 3\,H_2O$ chauffé sous courant d'argon à 100° C donne, comme à l'air libre, l'hydroxyfluorure $In_2F_5(OH)$ stable jusqu'à 290° C. Au-dessus de cette température, il se décompose progressivement avec élimination de HF. Il faut atteindre 600° C pour que la décomposition soit totale. Elle fournit un mélange de fluorure InF_3 et d'oxyfluorure InOF en proportions équimoléculaires d'après les analyses chimique et radiocristallographique.

Analyse	In	F
% trouvé	71,50	23,41
% calculé pour le mélange $InF_3 + InOF$.	71,38	23,64

Le processus de décomposition de $InF_3 \cdot 3\,H_2O$ diffère de celui des deux autres fluorures trihydratés.

1. Au-dessus de 90° C, à l'air libre ou en atmosphère inerte, le fluorure d'indium trihydraté $InF_3 \cdot 3\,H_2O$ subit une hydrolyse partielle due à l'eau de constitution :

$$2\,InF_3 \cdot 3\,H_2O \rightarrow In_2F_5(OH) + HF\nearrow + 5\,H_2O\nearrow.$$

2. Au-dessus de 290° C, en atmosphère inerte, la décomposition se poursuit avec élimination de HF et aboutit à un mélange de fluorure InF_3 et d'oxyfluorure InOF.

$$In_2F_5(OH) \rightarrow InF_3 + InOF + HF\nearrow.$$

A l'air libre, l'hydrolyse totale donne finalement l'oxyde In_2O_3 après passage intermédiaire par l'oxyfluorure InOF difficile à isoler pur.

$$In_2F_5(OH) + H_2O \rightarrow 2\,InOF + 3\,HF\nearrow$$
$$2\,InOF + H_2O \rightarrow In_2O_3 + 2\,HF\nearrow.$$

CONCLUSION

Ce travail est une contribution à l'étude des composés fluorés de l'aluminium, du gallium et de l'indium.

Les analyses chimique et radiocristallographique, la spectroscopie infrarouge, ont été utilisées pour identifier les produits obtenus. Les bandes des spectres infrarouges des composés étudiés ont été attribuées par comparaison avec les spectres publiés de composés analogues.

Des différences importantes dans les propriétés chimiques des composés analogues de ces trois éléments ont été mises en évidence.

I. La thermolyse du gallium-hexafluorure d'ammonium sous courant de gaz inerte distingue cet élément des deux autres : le nitrure est obtenu à côté du fluorure, seul produit ultime de la décomposition des aluminium et indium-hexafluorures d'ammonium.

II. L'étude de l'action de l'ammoniac sur les aluminium, gallium et indium-tétrafluorures d'ammonium a mis en évidence la faible réactivité des composés fluorés de l'aluminium avec ce gaz. AlF_3 réagit avec NH_3 à partir de 650° C pour donner uniquement le nitrure AlN. En revanche, les gallium et indium-tétrafluorures d'ammonium fournissent des composés d'addition nouveaux dès la température ambiante : les ammines $NH_4GaF_4 \cdot NH_3$ et $NH_4InF_4 \cdot 2\,NH_3$. Chauffés sous courant d'ammoniac, NH_4GaF_4 et NH_4InF_4 donnent les monoammines des fluorures de gallium et d'indium : $GaF_3 \cdot NH_3$ et $InF_3 \cdot NH_3$ à 225 et 180° C respectivement. La spectroscopie infrarouge met en évidence une ammine intermédiaire, peu stable, entre $NH_4InF_4 \cdot 2\,NH_3$ et $InF_3 \cdot NH_3$, de formule probable $NH_4InF_4 \cdot NH_3$.

Nous avons indexé le spectre de poudre de $InF_3 \cdot NH_3$ selon une maille hexagonale, contenant deux molécules, dont les deux paramètres sont égaux : $a = c = 5{,}84$ A°. Nous n'avons pas indexé celui de $GaF_3 \cdot NH_3$, la maille ayant une symétrie plus basse.

Les nitrures de gallium et d'indium GaN et InN sont les produits ultimes de l'action de l'ammoniac sur NH_4GaF_4 et NH_4InF_4 à 600 et 500° C respectivement. Nous n'avons pas mis en évidence de composé intermédiaire entre $GaF_3 \cdot NH_3$ et GaN. $InF_3 \cdot NH_3$ se dissocie au-dessus de 320° C pour donner le fluorure InF_3 qui, réagissant partiellement avec NH_3, forme un amidofluorure d'indium avant de se transformer en nitrure InN de faible stabilité thermique. La grande réactivité des composés fluorés du gallium vis-à-vis de NH_3 se manifeste en chauffant $GaF_3 \cdot NH_3$ sous courant de gaz inerte : le nitrure GaN est obtenu à côté du fluorure GaF_3. Dans les mêmes conditions, InF_3 est le seul produit résultant de la dissociation de $InF_3 \cdot NH_3$.

III. La dernière partie de ce travail est consacrée à l'étude de la décomposition thermique des fluorures trihydratés d'aluminium, de gallium et d'indium. Leur hydrolyse totale à l'air libre conduit à l'oxyde. En atmosphère inerte, les fluorures $AlF_3 \cdot 3\,H_2O$ et $GaF_3 \cdot 3\,H_2O$ fournissent un mélange d'oxyde et de fluorure anhydre par suite de la superposition de deux réactions : l'une, d'hydrolyse par l'eau de constitution, l'autre, de déshydratation.

Au-dessus de 90° C, $InF_3 \cdot 3\,H_2O$ subit une déshydratation, avec hydrolyse partielle, conduisant à l'hydroxyfluorure $In_2F_5(OH)$, dont le spectre de poudre présente de grandes analogies avec celui de InF_3, ce qui nous conduit à l'indexer dans le système rhomboédrique : $a = 5{,}76$ A°, $\alpha = 54°$; $Z = 1$. $In_2F_5(OH)$ se décompose au-dessus de 290° C en un mélange de fluorure InF_3 et d'oxyfluorure InOF, qui s'observe intermédiairement lorsque la décomposition est effectuée à l'air libre.

BIBLIOGRAPHIE

1. R. Juza et H. Hahn : *Z. anorg. allg. Chem.* **241**, 1939, p. 172.
2. H. Hahn et R. Juza : *Z. anorg. allg. Chem.* **244**, 1940, p. 111.
3. R. Juza et W. Sachse : *Z. anorg. allg. Chem.* **251**, 1943, p. 201.
4. R. Juza et W. Sachse : *Z. anorg. allg. Chem.* **253**, 1945, p. 95.
5. H. Funk et H. Böhland : *Z. anorg. allg. Chem.* **334**, 1964, p. 155.
6. G. Charlot : *Analyse quantitative minérale.* 4e éd., Masson, Paris, 1961, p. 587 et 753.
7. H. H. Willard et O. B. Winter : *Ind. Eng. Chem. Anal. Ed.*, **5**, 1933, p. 7.
8. G. Starck : *Z. anorg. allg. Chem.*, **70**, 1911, p. 173.
9. J. C. Hutter et P. Riabovol : *Bull. Soc. Chim.*, 1960, p. 1027.
10. P. Eckerlin, I. Maak et A. Rabenau : *Z. anorg. allg. Chem.*, **327**, 1964, p. 143.
11. H. Bode et E. Voss : *Z. anorg. allg. Chem.*, **290**, 1957, p. 1.
12. E. Thilo : *Naturwissenschaften*, **26**, 1938, p. 529.
13. B. Gaudreau : *Rev. Chim. Minérale*, **2**, 1965, p. 18.
14. F. M. Brewer, G. Garton et D. M. L. Goodgame : *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **9**, 1959, p. 56.
15. O. Hannebohn et W. Klemm : *Z. anorg. allg. Chem.*, **229**, 1936, p. 337.
16. C. Brosset : *Z. anorg. allg. Chem.*, **239**, 1938, p. 301.
17. E. Staritzky et L. B. Asprey : *Anal. Chem.*, **29**, 1957, p. 984.
18. R. Juza et H. Hahn : *Z. anorg. allg. Chem.*, **239**, 1938, p. 282.
19. G. Mermant, C. Belinski et F. Lalau-Keraly : *C. R. Acad. Sci.*, **265 C,** 1967, p. 1447.
20. C. Hebecker et R. Hoppe : *Naturwissenschaften*, **53**, 1966, p. 104.
21. Fiche *A. S. T. M.*, n° 8, **262**.
22. W. Klemm et H. Killian : *Z. anorg. allg. Chem.*, **241**, 1939, p. 93.
23. G. Mermant, C. Belinski et F. Lalau-Keraly : *C. R. Acad. Sci.*, **265 C,** 1967, p. 238.
24. K. Nakamoto : *Infrared spectra of inorganic and coordination compounds.* J. Wiley, N. Y., 1963, p. 73 et 143.
25. L. J. Bellamy : *The infrared spectra of complex molecules.* J. Wiley, N. Y., 1962, p. 346.
26. J. Lecomte : Spectroscopie dans l'infrarouge. *Handbuch der Physik.* Springer Verlag, **26**, 1958, p. 725.
27. S. Mizushima, I. Nakagawa et D. M. Sweeny : *J. Chem. Phys.*, **25**, 1956, p. 1006.
28. I. Nakagawa, R. B. Penland, S. Mizushima, T. J. Lane et J. V. Quagliano : *Spectrochim. Acta*, **9**, 1957, p. 199.
29. Fiche A.S.T.M., n° 5, 0642.
30. R. D. Freeman : *J. Phys. Chem.*, **60**, 1956, p. 1152 et **61**, 1957, p. 256. Fiche A.S.T.M., n° 9, 108.
31. I. Maak, P. Eckerlin et A. Rabenau : *Naturwissenschaften*, **48**, 1961, p. 218.

32. W. F. Ehret et F. J. Frere : *J. Amer. Chem. Soc.*, **67**, 1945, p. 64.
33. H. C. Stumpf, A. S. Russell, J. W. Newsome et C. M. Tucker : *Ind. Eng. Chem.*, **42**, 1950, p. 1398.
34. Fiche A.S.T.M., n° 10, 173.
35. J. K. Bradley : *Chem. Ind.* London, 1960, p. 1027.
36. J. A. Kohn, G. Katz et J. D. Broder : *Amer. Mineralogist.*, **42**, 1957, p. 398.
37. G. Mermant, C. Belinski et F. Lalau-Keraly : *C. R. Acad. Sci.*, **263 C**, 1966, p. 1216.
38. F. Ensslin et H. Dreyer : *Z. anorg. allg. Chem.*, **249**, 1942, p. 120.
39. E. N. Deichman et I. V. Tananaev : *Khim. Redkikh. Elementov, Akad. Nauk., S.S.S.R., Inst. Obshch. i Néorgan. Khim.*, **1**, 1954, p. 95.
40. H. E. Forsberg : *Acta Chem. Scand.*, **11**, 1957, p. 676.
41. J. Grannec, J. Portier, R. de Pape et P. Hagenmuller : *Bull. Soc. Chim.*, 1967, p. 4281.
42. C. Gabannes-Ott : *C. R. Acad. Sci.*, **242**, 1956, p. 355 et 2825.
43. Fiche A.S.T.M., n° 6, 0416.
44. B. L. Chamberland et K. R. Babcock : *Mate. Res. Bull.*, **2**, 1967, p. 661.

DEUXIÈME THÈSE

Propositions données par la Faculté :

LA SPECTROSCOPIE DANS L'INFRAROUGE LOINTAIN EN CHIMIE MINÉRALE

Vu et approuvé.

Paris, le 29 janvier 1969.

Le Doyen de la Faculté des Sciences de Paris,

MARC ZAMANSKY.

Vu et permis d'imprimer.

Le Recteur de l'Académie de Paris,

JEAN ROCHE.

ACHEVÉ D'IMPRIMER
LE 15 SEPTEMBRE 1970
PAR LES PRESSES DU PALAIS-ROYAL
48, GALERIE VIVIENNE - PARIS-2e
Nº D'IMPRESSION 562